大理翠雀中的新二萜生物碱

陈泗英 郝小江

(中国科学院民界福勒研究所)

預要 从大理率省极中分到五个二個生物碳成分,其中两个成分分別整定为 methylly-caconitine (3) 和delsemine (4)。另三个成分为编二器生物碳,命名为大理學省破甲 (talitine A)、大理學省戰乙 (talitine B)及大理學省戰丙 (talitine C)。经质谱、红外光谱、核磁共振氨谱、核磁共振碳谱等事析。碳乙潤碳丙的化学结构分别为(1)和(2),碳甲的结构另文报告。

美體問 大理奉他,大理奉偿破乙,大理奉偿破丙

大理學雀 (Del phynium taliense Franch) 为毛茛科翠雀属植物,分布于云南西北部及北部,该属多种植物在民间侧药用,治跌打损伤、风湿、牙痛、肠炎等[2]。我们就其限中的二萜生物碱进行了化学研究,共分离鉴定了五个成分,其中两个为已知生物碱 methyllycaconitine (3)及 delsemine (4)1),另三个成分为新二萜生物碱,命名为大理翠雀碱甲 (talitine A)、大理翠雀碱乙 (talitine B) 和大理翠雀碱丙 (talitine C)。

大理翠雀碱乙为棒状结晶,熔点98—101°C,分子量479,分子式 C₂₆H₄₁NO₇₆ 碱 Z的红外光谱示有羟基(3500 cm⁻¹),核磁共振氢谱示有 4 个甲氧基(8 3.26、3.28、3.31、3.44、各 3 H, s)、二氧亚甲基(8 4.96,5.08,2 H, AB,—OCH₂O—)(8)、氮乙基(8 1.06,3 H, t,J=7 Hz,—NCH₂CH₃)、一个羟基(8 3.05,s,1H,重水交换后消失),故碱乙具有示性式 C₁₆H₂₁ (NCH₂CH₃) (OH) (OCH₃)。(OCH₂O),符合 C₁₆—二氧亚甲基类二萜生物硼的特征(6)。碱乙的质谱给出的分子离子峰很弱,M-31的碎片峰为基峰,表明 1 位具有 a 甲氧基取代印度。其核磁共振氢谱中 8 3.62 (1 H,d,J=4.5 Hz)为14位具有 a 甲氧基取代印度,其核磁共振氨谱中18位碳讯号的 8 值约为70 ppm,如为甲氧基取代。18位碳讯号的 8 值约为80 ppm(4);碱乙18位碳讯号的 8 值约为70 ppm,如为甲氧基取代,18位碳讯号的 8 值约为80 ppm(4);碱乙18位碳讯号的 6 值约为79.4 ppm, 故知其18位具有甲氧基取代。另一甲氧基的位置,由于该类成分皆具有16位 8 甲氧基,故推测为16位取代(10);同理,二氧亚甲基为

本文于1985年9月26日收到。

¹⁾ 据文献(7)报道, 已知成分 delsemine 可能是在分离过程中, 由于怎太同存在面使methyllycaconitine 內職

7位及8位取代(6)。至于羟基的取代位置,由于碱乙14位β氢的氢谱讯号量双峰,故 羟基为9位或13位取代,如果为13位取代,16位甲氧基的质子讯号要向低场 位 移 至 δ 3.60左右(5),而碱乙的4个甲氧基质子讯号分别在δ 3.26—3.44之间, 放碱乙羟基应 为9位取代。再者,当9位及13位皆无 羟基 取代时,其核磁共振碳谱中12位碳的讯号 δ 值为29左右(4)、当13位有羟基取代,由于羟基的β效应而使12位碳 δ 值向低场位移 6 — 8 ppm(1);如9位有羟基取代。羟基的γ效应则使12位硼 δ 值向高场位 3 — 5 ppm(5),碱乙12位碳 δ 值为 25.1 ppm, 故 羟基应为 9 位取代,与核磁共振级谱的解析一致。综上所述,碱乙的化学结构推定为(1)。

大理學雀破丙为针状结晶,熔点238—241°C,分子量 523,分子式 C_2 , H_{41} NO_3 。 W 两的红外光谱示有两个羟基吸收(3450、3500 cm⁻¹)、酯基(1715、1250 cm⁻¹),核磁共振氯谱示有氮乙基(81.08,3 H,t,J=7 Hz,-NCH₂CH₃)、乙酰基(82.04,3 H,s,-OCOCH₃)、3 个甲氧基(83.26、3.29、3.48,各 3 H,s,3 × OCH₃)、二氧亚甲基(84.98、5.06,2 H,AB,-OCH₂O—),故藏丙应有示性式 C_{13} H_{20} (NCH₂CH₃)(OH)₂(OCH₃)。(OCH₂O)(OCOCH₃),具有与碱乙相同的骨 规。

碱丙的核磁共振氢谱中 δ 4.76(1 H, dd, J₁=4 Hz, J₂=7.5 Hz, 1 — β H) 讯号为 1 位具有α 乙酰氧基取代时的借质子讯号(9)₁ δ 3.74(1 H, d, J = 5 Hz, 14—β H) 为 14位具有α 甲氧基取代时的借质子讯号, 碱丙的核磁共振碳谱中18 位碳讯号的 δ 值为79.3(t), 与碱乙相应的讯号一致, 表明碱丙亦具有18位甲氧基取代。依上述同理, 16位具β 甲氧基取代, 7 位及 8 位具二氧亚甲基取代。由于碱丙14位β H 呈双峰, 且三个甲氧基讯号在δ 3.26—3.48 ppm 之间,故知 9 位为羟基取代, 再者,碱丙14位β H 的 δ 值较碳乙向低场位移0.14 ppm,与具有 9 位、10位二羟基取代的赣乌碱(finaconitine)一致,故碱丙亦可能具有 9 位、10位二羟基取代⁶³。将碱丙的硼谱与碱乙比较,10位碳 δ 值向低场位移42.1 ppm(α 效应),9 位、11位、12位硼 δ 值分别向低场位移1.7、5.6、10.4 ppm(β 效应),5 位、13位、14 位碳分别向高场位移 8、17.6、3 ppm(γ 效应)。将赣乌碱(具有 9 位及10位二羟基取代)与 ranaconitine(具有 9 位羟基取代)比较,亦有同样的位移效应(5),从而证实了碱丙中两个羟糖的取代位置。综上所述,碱丙的化学结构推定为(2)。

大理翠雀碱甲为针状结晶,熔点185—188°C,分子量为495,分子式为C₂₆H₄₁NO₂, 其结构测定另文服告。

实验部份

实验所用植物采自云南大理。红外光谱用 IR-450型分光光度计 (KBr)测定。质谱用 FINNIGAN-4510 型质谱仪测定,采用 20 ev 的电子轰击电离源。 核磁 共 振 用 BRUCKER WH-90脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪测定,CDCI。作溶剂,TMS 作内标。 薄层层析用硅胶 G 硬板,展开系统。环己院:二乙胺 (4:1); 氯仿:甲醇:丙酮 (4:1:1)。改良碘化铋钾试剂显色。

1.生物碱的提取分离

大理翠雀根粉3.1公斤,用70%乙醇冷浸 (共三次,每次四天), 滤去 残 液, 溶液 蒸去溶剂后得到提取物592克。用1500毫升 2 %的硫酸溶液溶解, 滤去不溶物, 滤 液 用 氨水碱化至 pH 8 — 9 , 氯仿萃取 (4×500毫升), 无水硫酸钠干燥 后, 蒸去氯仿, 得到总碱17克 (得率0.55%)。

总藏17克,经硅胶柱层析,石油醚-丙酮(9:1)洗脱,每份收集约100毫升。第8-9份合并,经丙酮-石油醚重结晶,得到大理翠雀碱甲200毫克,第19—111份合并,得到 methyllycaconiline 7.16克(得率0.23%)。第4-6份经合并后,用石油醚处理,滤去不溶物。溶液蒸去溶剂,经中性氧化铝柱层析(石油酮-乙醚1:1洗脱),到得大理翠雀碱乙结晶192毫克(得率0.0062%)。第7份再经中性氧化铝柱层析,石油醚-丙酮(20:1)洗脱,分别得到大理翠雀碱丙120毫克(得率0.0039%)及大理翠雀碱甲50毫克(得率40.0081%)。第112-120份(丙酮洗脱),合并后再经中性氧化铝柱层析,石油醚-丙酮-甲醇(8:2:0.2)洗脱,得到 delsemine 135毫克(得率0.0044%)。

2.大理翠雀碱乙(1)的鉴定

碱乙为棒状结晶(甲醇),熔点98—101°C。质谱(m/z):479(M⁺,3)、464 (M⁺—15,2)、448(M⁺—31,100)、418(M⁺—46—15,20)。红外光谱(cm⁻¹): 谱(8): 1.06(3 H, t, J=7 Hz, $-NCH_2CH_3$), 3.05(1 H, s, 重水交换后消失, OH), 3.26、3.28、3.31、3.44(各 3 H, s, $4 \times OCH_3$), 3.62(1 H, d, J=4.5 Hz, $14-\beta$ H), 5.08、4.96(2 H, AB, $-OCH_2O-$)。碱乙的核磁共振碳谱数据见表 1。

表1. 大理學從號乙和總內的¹³C核磁共振谱化学位移值
Table 1. The data of ¹³C NMR spectra of talitine B and talitine C

醚	大理界雀碱乙	大理學依執內	被乌硫(5)	63
	talitine B	talitiue C	finaconitine	Ranaconitiae
1	82.7 (d)	74.4 (d)	77-1 (d)	80.5
2	27.0 (1)	26.6 (1)	26.5 (1)	26.5
3	32.0 (1)	31.8 (1)	31.5 (1)	31.6
4	38.4 (\$)	28.1 (5)	B4.8 (S)	84.4
5	43.8 (4)	35.8 (4)	44.0 (4)	51.1
6	37.0 (t)	37.8 (1)	32.9 (t)	33.5
7	81.5 (8)	79.0 (8)	76.0 (8)	77.9
8	90.5 (s)	90.5 (s)	84.9 (8)	B5.7
9	79.1 (1)	80.8 (8)	79.5 (s)	78.4
10	36.1 (4)	78.2 (d)	78.5 (5)	36.6
11	51.3 (8)	56.9 (s)	57.0 (s)	51.4
12	25.1 (t)	35.5 (t)	37.1 (1)	28.0
13	58.3 (11)	25.7 (4)	24.8 (41)	49.8
14	89.3 (4)	86.3 (4)	87.7 (d)	90.0
16	30.0 (t)	30.8 (1)	37.6 (t)	37.8
10	82.4 (d)	81.1 (d)	82.7 (d)	B2.9
17	61.9 (d)	61.5 (4)	64.3 (d)	G3.1
1.8	79.4 (t)	79.3 (1)	_	-
19	52.9 (t)	52.8 (1)	55.1 (t)	55.2
N CH ₂	50.7 (t)	50.5 (1)	51.0 (t)	48.7
CH ₃	14.2 (9)	13.9 (4)	14.5 (9)	14.4
1'	65,3 (9)		55.9 (9)	66.3
14'	57.8 (9)	58.0 (P)	57.9 (9)	58,0
16'	55.8 (Q)	55.4 (q)	56.2 (9)	56.3
	59,3 (Q) ·	59.5 (q)	_	_
	93.4 (1)	93.8 (1)	_	_
O = Ç			_	_
CI13	-	21.3 (9)	-	-

[•] 讯号埋在操声中。 • • 雕基碳讯号省略。

3.大理翠雀碱丙(2)的鉴定

■丙为针状结晶(石油醚-丙酮),熔点238--241°C。 质谱 (m/z) :523 (M+, 4)、508 (M+-15, 2)、492 (M+-31, 100)、464 (M+-59, 20)。红外光谱 (cm-1): 3500, 3450 (OH), 1715, 1250 (OCOR), 1450, 1370, 1110, 1085, 1020、950、920。核磁共振氢谱(δ):1.08(3H, t, J=7Hz, -NCH₂CH₃), 2.04 (3 H, s, -OCOCH₃), 3.26、3.29、3.48 (各 3 H, s, 3 × OCH₃), 3.74 (1 H, d, J = 4.5Hz, $14 - \beta H$), 4.76 (1 H, dd, $J_1 = 4$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, $1 - \beta H$ βH), 4.98、5.06 (2H, AB, -OCH₂O-)。 碘丙的核磁共振碳谱数据见表 1。

4. methyllycaconitine (3) 的鉴定

methyllycaconiline(3)为无定形粉末, C37H50N2U10, 质谱 (m/z):682 (M*, 3)、667 (M*-15, 10)、651 (M*-31, 100)、216 (20)、149 (60)。 紅外光谱 (cm-1):3450、1715、1720、1450、1390、1260、1180、1080。核磁共振氢谱(δ): 1.06 (3 H, t, J = 7 Hz, $-NCH_2CH_3$), 1.49 (3 H, d, J = 6.6Hz, $-CHCH_3$), 3.26、3.35、3.35、3.42 (各3 H, s, 4 × OCH₃), 7.17—8.16 (4 H, m, —C₀ H₄一)。 核磁共振碳谱(δ):80.4(d)、26.1(t)、32.1(t)、37.6(s)、 43.2 (d), 90.8 (d), 88.5 (s), 77.6 (s), 50.2 (d), 38.2 (d), 49.1 (s), 28.7 (t), 46.1 (d), 84.0 (d), 33.7 (t), 82.6 (d), 64.5 (d), 69.5 (t), 52.3 (t), 51.0 (t), 14.1 (q), 55.8 (q), 57.8 (q), 58.1 (4), 56.3 (4), 127.1 (s), 133.1 (s), 129.4 (d), 133.6 (d), 131.0 (d)、130.1 (d)、16.4 (9)、37.0 (d)、35.3 (t)。与文献值[8]完全一致。

5. delsemine (4) 的鉴定

delsemine(4)为无定形粉末, C37H83N3O10, 质谱 (m/z):668 (M+-31,80)、 452 (40) 、436 (30) 、405 (55) 、385 (100) 。192 (60) 。红外光谱 (cm-1): 3450、3420、1690、1685、1610、1490、1450、1300、1255、1085。核磁共振碳谱(δ): 83.9, 26.4, 32.4, 37.6, 43.3, 91.0, 88.5, 77.6, 50.5, 38.0, 49.1, 29.0, 46.1, 83.9, 33.9, 82.6, 64.6, 69.7, 52.4, 51.0, 14.1, 55.8, 57.9, 58.1, 56.3, 168.3、115.2、141.6、120.7、134.8、122.7、130.4。与文献值[7]完全一致。

致谢。本所潘复根同志采集样品。闵天禄同志鉴定标本,本所植化室仪器组作各种谱图。

参考文献

- 〔1〕 正殊期, 1982:有机化学。 (3):161-169。
- 〔2〕 中級科學院中國權物志鎮得委員会。1979:中間植物志, 27:327, 科学出版社。
- 〔3〕 杨崇仁、郭小江、周俊。1979;云南植物研究。1 (2):41-42。
- 〔4〕 郝小江、陈鹤英、周俊, 1985:云南植物研究, 7 (2):217-224。
- [5] 将山好、朱元龙、朱任宏, 1982:药学学报, 17 (4) 282-287。
- Collection, S. W., N. V. Mody, and O. D. Dailey, Jr., 1980: Canadian Journal of Chemistry, 58 (17):1975-1879.
- (7) Pelletier, S. W., N. V. Mody, R. S. Sawhney and J. Bhattacharyya, 1977; Heterocycles, 7 (1) :527-339.
 - (8) Pelletier, S. W., O. D. Dailey, Jr., and N. V. Mody, 1981: Journal of Organic Chemistry, 46: 3284-3293.
 - Chemical Society, IL, 2617-2625.
 - (10) Pelletier, S. W., 1970: Chemistry of the Alkaloids, 550, Van Nostrand Reinhold Company.
 - CII) Yunusov, N. S., Ya. V. Rushkes, V. A. Telnov, and S. Y. Yunusov, 1969: Khim. Prir. Soedin., 5,515.

THE NEW DITERPENOID ALKALOIDS FROM THE ROOTS OF DELPHYNIUM TALIENSE

Chen Siying and Hao Xinojiang (Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract Three new diterpenoid alkaloids, talitine A, talitine B and talitine C were isolated from Delphynium taliense Franch. The structures of talitine B and talitine C were established as (1) and (2) by MS, IR, ¹H NMR and ¹³C NMR. Methyllycaconitine (3) and delsemine (4) were also isolated from the same plant.

Key words Delphynium taliense, talitine B, talitine C